Ueber

einige neue Fettsäuren

höheren Kohlenstoffgehalt's.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

FR. WÜST

AUS

STUTTGART.

ACAD. LUD. DAT. BIBL.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. CLAUS

aus Hochachtung und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Im Jahre 1880 wurde das Buchenholztheerparaffin von C. Hell einer eingehenden Untersuchung unterworfen, welche in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Band 13, pag. 2 ff veröffentlicht ist.

Als Hauptbestandtheil des Buchenholztheerparaffins fand Hell das sogenannte Reichenbach'sche Paraffin, das sich bei der Behandlung des Rohmaterials mit Alkohol als unlöslicher Theil in der Kälte ausscheidet: Sodann stellte er in dem, in heissem Alkohol löslichen und beim Erkalten als voluminöse krystallinische Masse sich ausscheidenden Theil als vorwiegenden Bestandtheil eine Fettsäure von der Formel $C_{24}H_{48}O_2$ fest, welcher er wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Cerotinsäure des Wachses den Namen Lignocerinsäure beilegte, und ausserdem isolirte er noch einen gleichfalls sehr hochschmelzenden sauerstoffhaltigen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge zweier höherer Fettalkohole erwiesen hat.

Zur Aufgabe einer neuen Untersuchung machte ich es mir, über die Natur und die Zusammensetzung der beiden zuletzt genannten Substanzen näheren Aufschluss zu geben.

Zu diesem Behufe stellte mir Herr G. Lettenmayer, Inhaber der Holzessigfabrik in Königsbronn, eine grössere Quantität des Buchenholztheerparaffines in zuvorkommenster Weise zur Verfügung, und sei es mir gestattet, demselben an dieser Stelle meinen besten Dank für sein liebenswürdiges Entgegenkommen auszusprechen.

Die Darstellung der rohen Fettsäure geschah im grossen Ganzen auf dem von C. Hell angegebenen Wege. Es wurden 300 gr. des Rohmaterials mit 4 lit. 90% Alkohol in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler 6 Stunden lang gekocht, und die erhaltene alkoholische Lösung siedend heiss von dem ungelöst gebliebenen zusammengeschmolzenen und am Boden des Kolbens festsitzenden schwarzbraunen Paraffinkuchen durch Abgiessen getrennt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten als voluminöse, in der alkoholischen Flüssigkeit suspendirt bleibende Masse Krystalle ab, die man am besten in der Art von der Mutterlauge befreit, dass man dieselbe durch ein Tuch filtrirt und die Masse schliesslich gut auspresst. Der im Kolben zurückbleibende Paraffinkuchen wird mit der Mutterlauge von neuem ausgekocht, und dies wird so lange wiederholt, bis beim Erkalten des Auszugs eine beachtenswerthe Menge von Krystallen sich nicht mehr ausscheidet.

Der erste Auszug ergab eine Ausbeute von 75gr, der zweite von 27gr, der dritte von 7gr und der vierte Auszug ergab keine nennenswerthe Ausscheidung von Fettsäure mehr.

Der zweite, hauptsächlich aber der dritte Auszug war immer sehr mit Paraffin und Theerölen verunreinigt

und desshalb wurde bei den späteren Darstellungen, da eine genügende Menge Materials zur Verfügung stand, die Masse nur einer zweimaligen Auskochung mit Alkohol unterworfen.

Dieses so erhaltene Produkt schmolz bei ca 60°C. zu einem dunkelgefärbten Körper von krystallinischer Struktur zusammen. Dasselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, und so gelang es, nach 4 Krystallisationen den Schmelzpunkt auf 71°C. zu erhöhen. Eine weitere Steigerung des Schmelzpunktes konnte durch Behandlung mit Alkohol nicht erzielt werden, es gelang das jedoch durch Anwendung von Petroleumäther, welcher das die Verunreinigung ausmachende Paraffin in der Kälte leicht löst, die Fettsäure sammt dem Fettalkohol dagegen nur in der Siedhitze aufnimmt und beim Erkalten beinahe wieder vollständig ausscheidet. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wurde der Schmelzpunkt endlich auf 78° C. (uncorr.) gebracht.

Um nun die Fettsäure von den beigemengten höheren Fettalkoholen zu trennen, wurde die ganze Masse mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt, erkalten gelassen und filtrirt. Die Seife bildet eine äusserst voluminöse Masse, die beim Trocknen unter ausserordentlicher Abnahme ihres Volumens sich in ein weisslich gelbes Pulver verwandelt.

Das Gemenge von Fettalkohol mit der Seife wurde unter öfterem Zerreiben scharf getrocknet und mit leicht flüchtigem Petroleumäther extrahirt: Beim Erkalten des Petroläthers schied sich der Fettalkohol in Form von warzenförmigen Krystallen aus.

Derselbe schmolz in diesem Zustande bei 73° C, und dieser Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisiren aus Petroläther und Aether auf 77° C erhöht werden. Der Al-

kohol scheidet sich aus Petroläther in kleinen warzenförmigen Krystallen, aus Aether in schönen weissen perlmutterglänzenden Krystallplättchen ab; er löst sich auch in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht auf.

Die schliesslich erhaltene Menge betrug 4.5 gr., was einer Ausbeute von 1.5% entspricht. Der Alkohol schmilzt zu einem weissen Kuchen von deutlich erkennbarer krystallinischer Struktur zusammen und zeigt die für die fetten Alkohole charakteristischen wellenförmigen Ringe.

Um die Fettsäure aus der Seife zu erhalten, wurde dieselbe getrocknet und mit ziemlich concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht. Die Abscheidung der Fettsäure geht aber nur sehr schwierig und langsam vor sich, da die bereits abgeschiedene Säure die unzersetzte Seife als schmelzende Masse umhüllt und so gegen die weitere Einwirkung der Salzsäure schützt. Durch Anwendung frischer Säure und Umschmelzen der Masse über Wasser, wobei beim Erkalten die Fettsäure als spezifisch leichter oben schwimmt und so vom unzersetzt gebliebenen Salz getrennt werden kann, gelang es schliesslich, die Seife vollständig zu zersetzen.

Leichter und ungleich vortheilhafter geht die Zersetzung der fettsauren Salze vor sich, wenn statt Salzsäure Schwefelsäure, bestehend aus 1 Theil Säurehydrat und 2 Theilen Wasser, angewandt wird, da die Siedetemperatur der Schwefelsäure unter sonst gleichen Umständen viel höher liegt, als die der Salzsäure; Und wenn man ferner die Vorsicht gebraucht, das Salz fein gepulvert und unter fortwährendem Umrühren langsam in die kochende Säure einzutragen, so gelangt man leicht und rasch zu dem gewünschten Ziele.

Die so abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und nach mehrmaligem Krystallisiren schmilzt

sie, wie gesagt, etwas über 78° C.: die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, und dieser zeigt an der Bruchfläche deutlich krystallinische Struktur und lässt sich in diesem Zustande leicht im Mörser pulvern. Die Säure ist in der Kälte nur ganz wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther und Chloroform, leicht löst sie sich in allen diesen Mitteln beim Erwärmen.

Die Menge der so bei dem beschriebenen Versuch erhaltenen Säure betrug in reinem Zustande annähernd 23 gr, was einer Ausbeute von 7,6% entspricht.

3 gr dieser Säure wurden in heissem Alkohol gelöst, mit einer ebensolchen Lösung von essigsaurem Baryt versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Heisswasserbadtrichter gesammelt und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Das so erhaltene Bariumsalz stellt gut getrocknet eine weisse dichte feinpulvrige Masse vor, schmilzt bei 155° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt bei 149° C., es ist unlöslich in Aether, Alkohol, Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig.

Eine Bariumbestimmung ergab folgende Resultate: 0,6438 gr des bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes wurden im Tiegel verascht, und dieser Rückstand mit reiner Schwefelsäure abgeglüht. Das Gewicht des so erhaltenen Bariumsulfats betrug:

0,1714 gr. = 0,1008 gr. Ba.

Der Prozentgehalt an Barium beträgt hienach 15,65%, während die Formel

$Ba(C_{24}H_{47}O_2)_2$: 15,71% verlangt.

Der erhaltenen Säure kommt also die Formel:

$C_{24}H_{48}O_2$

zu, wie ja schon Hell in umfassender Weise und mit Sicherheit (siehe B. B. 13, p. 2.) nachgewiesen hat.

Um grössere Mengen des Fettalkohols zu erhalten, wurden 6 Kgr. des Buchenholztheerparaffins in Portionen von 400 gr einer successiven Behandlung mit Alkohol unterworfen. Das erhaltene Gemenge von Säure und Alkohol wurde sodann auf die Kaliseife verarbeitet und von der letzteren der Alkohol durch Extraction mit leicht flüchtigem Petroleumäther getrennt, wie dies ja schon im Vorhergehenden näher geschildert ist. Es wurden hiebei 100 gr Fettalkohol und circa 460 gr Lignocerinsäure erhalten.

Untersuchung des Fettalkoholes.

Die Elementaranalyse vermag bei dem hohen Molekulargewicht dieses Alkohols keine definitive Entscheidung über die Zusammensetzung desselben zu geben, da die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung mehrerer auf einander folgender homologer Alkohole noch innerhalb der Fehlerquellen analytischer Bestimmungen fallen.

Es wurde daher die von Hell angegebene und von Stürcke in seiner Untersuchung über das Carnaubawachs (siehe Züricher Dissertation 1883) angewandte Methode der volumetrischen Wasserstoffbestimmung zur Ermittlung des Molekulargewichts auch hier zu benützen versucht.

Etwa 0,5 gr des gut getrockneten Alkohols wurden in einer an einem Ende zugeschmolzenen Verbrennungsröhre mit Natronkalk, welcher bei circa 350° C. getrocknet war, gut gemischt, die Röhre in ein zur Erzielung constanter Temperaturen geeignetes Luftbad gebracht und mit einer Hoffmannschen Bürette luftdicht

verbunden. Der entwickelte Wasserstoff wird über Quecksilber aufgefangen und aus dem abgelesenen Volumen nach den nöthigen Correktionen der Prozentgehalt des Alkohols an Wasserstoff berechnet.

Aus der Menge der entwickelten Wasserstoffmolekeln kann in vielen Fällen die Anzahl und Art der Wasserstoff abspaltenden Atomgruppen abgeleitet und dadurch auch ein Schluss auf die Bindungsweise der vorhandenen Sauerstoffatome gezogen werden.

Die Carboxylgruppe $C\lessgtr^{O}_{OH}$ entwickelt beim Erhitzen der sie enthaltenden Verbindungen keinen Wasserstoff, die für die Aldehyde charakteristische Gruppe $C\lessgtr^{O}_{H}$ kann Wasserstoff abspalten und zwar ein Molekül:

$$— C\lessgtr^{O}_{H} + Na\,O\,H = C\lessgtr^{O}_{O\,Na} + H_2.$$

Die für die primären Alkohole charakteristische Gruppe $— C\lessgtr^{H_2}_{O\,H}$ spaltet 2 Moleküle Wasserstoff ab:

$$— C\lessgtr^{H_2}_{O\,H} + Na\;O\;H = — C\lessgtr^{O}_{O\,Na} + {}_2H_2.$$

Sekundäre und tertiäre Alkohole können ohne weitere Zersetzung keinen Wasserstoff abspalten, ebensowenig die Ketone.

Wasserstoffabspaltende Verbindungen, die ausserdem hier überhaupt noch in Betracht kommen könnten, sind nur noch diejenigen, in welchen die Gruppen $C\lessgtr^{O}_{H}$ oder $C\lessgtr^{H_2}_{OH}$ mit andern combinirt vorkommen, so z. B. als Anhydritbildung in den Aethern und Estern. Die Ein-

wirkung von Natronkalk auf derartige Verbindungen würde folgendermassen verlaufen:

$$\begin{matrix} -C\begin{matrix}\diagup H_2 \\ \diagdown O \end{matrix} \\ -C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H_2\end{matrix}\end{matrix} + 2.NaOH + H_2O = 2.\left(-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}\right)Na + 4H_2,$$

und:

$$\begin{matrix} -C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \\ -C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H_2\end{matrix}\end{matrix} + 2.NaOH = \frac{-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\,Na\end{matrix}}{-C\begin{matrix}\diagup O\,Na \\ \diagdown O\end{matrix}} + 2H_2.$$

Die angeführten Atomgruppen gehen beim Erhitzen mit Natronkalk sämmtlich in die Carboxylgruppe über, und die Anzahl der bei diesem Vorgang gebildeten Carboxylgruppen gibt daher die Anzahl der wasserstoffabspaltenden Atomgruppen an.

Die entwickelbaren Mengen Wasserstoff nehmen bei steigendem Molekulargewicht bei gleichen Gewichtsmengen stetig ab, wie dies aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Alkohole:	Molekulargewicht:	Entwickelbare Mengen H in %:	Differenzen:
$C_{20}H_{42}O$	298	1.3422	
			0.0602
$C_{21}H_{44}O$	312	1.2820	
			0.0551
$C_{22}H_{46}O$	326	1.2269	
			0.0502
$C_{23}H_{48}O$	340	1.1767	
			0.0469
$C_{24}H_{50}O$	354	1.1298	
			0.0429
$C_{25}H_{52}O$	368	1.0869	
			0.0312
$C_{26}H_{54}O$	382	1.0557	

Folgendes sind die Resultate, wie ich sie bei meinen Versuchen erzielte:

I. Bestimmung.

Angewandte Substanz	= 0.4080gr.
Abgelesenes Volumen	= 49.6ccm
Barometerstand	= 743.5ccm
Zimmertemperatur	= 14.6°
Reducirtes Volumen	= 46.27ccm

H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.015%

II. Bestimmung.

Angewandte Substanz	= 0.5200gr
Abgelesenes Volumen	= 68.6ccm
Barometerstand	= 744mm
Temperatur	= 16°
Reducirtes Volumen	= 61.48ccm

H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.058%.

Bei diesen Bestimmungen wurde die Zersetzungstemperatur auf 275° C. eingehalten, bei den folgenden Bestimmungen wurde dieselbe auf 300° C. gesteigert:

III. Bestimmung.

Angewandte Substanz	= 0.5635gr
Abgelesenes Volumen	= 76.6ccm
Barometerstand	= 743mm
Temperatur	= 20.7°
Reducirtes Volumen	= 69.13ccm

H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.099%.

IV. Bestimmung.

Angewandte Substanz = 0.52.85
Abgelesenes Volumen = 66.5ccm
Barometerstand = 740wm
Temperatur = 16.3°
Reducirtes Volumen = 61.12ccm
H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.0371%.

V. Bestimmung.

Angewandte Substanz = 0. 4865gr
Abgelesenes Volumen = 62.2ccm
Barometerstand = 740mm
Temperatur = 57.5°ccm
Reducirtes Volumen = 57.7ccm
H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.062%.

VI. Bestimmung.

Angewandte Substanz = 0.4830gr.
Barometerstand = 742mm
Temperatur = 25.5°
Abgelesenes Volumen = 65.7ccm
Reducirtes Volumen = 59.1ccm
H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.076%.

VII. Bestimmung.

Angewandte Substanz = 0.6073gr
Abgelesenes Volumen = 81.5ccm
Barometerstand = 743mm
Temperatur = 28.5°
Reducirtes Volumen = 72.26ccm
H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.071%.

Bei Steigerung der Temperatur über 310° C. wohl zwischen 350°-360° C. trat eine Zersetzung der

Substanz in gasförmige Produkte ein, so dass das entwickelte Gasvolumen auf H berechnet 1.24% ergab.

VIII. Bestimmung.

Angewandte Substanz	= 0.4381gr
Abgelesenes Volumen	= 74.2ccm
Barometerstand	= 740mm
Temperatur	= 23°
Reducirtes Volumen	= 66.63ccm

H gefunden in Gewichtsprozenten = 1.24%.

Auch wurde hier beim Verbrennen des entwickelten Gases und beim Schütteln der Verbrennungsgase mit Wasser eine Trübung durch Barytwasser hervorgerufen, was auf Abspaltung von Kohlenwasserstoffen und also auf tiefere Zersetzung im Kern schliessen lässt: Bei allen andern Bestimmungen wurde das entwickelte Gas als reiner Wasserstoff erkannt.

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit der oben angeführten Tabelle, so sieht man, dass dieselben theilweise Werthe angeben, welche zwischen den Formeln $C_{22}H_{46}O$ bis $C_{26}H_{54}O$ schwanken. Vernachlässigt man jedoch die beiden ersten Bestimmungen, sowie die letzte, bei denen die Temperatur bei der Wasserstoff-Entwicklung theilweise zu nieder, theilweise zu hoch eingehalten war, und berechnet aus den übrigen 5 Bestimmungen das arithmetische Mittel = 1,073%, so gelangt man zu einer Zahl, welche annähernd für die Formel $C_{25}H_{52}O$ stimmen würde, welche Formel eine Entwickelung von 1,087% Wasserstoff verlangt.

Man sieht hieraus, dass auch diese Methode zu einem sichern Schluss, soweit sich dies aus obigen Bestimmungen begründen lässt, nicht führt.

Oxydation des Fettalkohols mit Chromsäure.

Es wurden nun 10 gr. des Alkohols zur Oxydation gebracht und zwar wurden dieselben zu diesem Behufe in Eisessig gelöst, und dann die nach folgender Gleichung:

$$RC\begin{matrix}H\\H\end{matrix}OH + O = R<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = R\lessdot\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O$$

sich berechnende Menge Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, mittelst Scheidetrichters auf dem Wasserbade langsam zugesetzt.

Nach vollendeter Oxydation wurde die Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, wobei sich das Oxydationsprodukt, sowie etwaiger unveränderter Alkohol als feste Masse sofort ausschied, welche durch Filtriren getrennt wurde. Mehrmals über Wasser umgeschmolzen zeigte sich das Oxydationsgemisch als zum Theil aus unverändertem Alkohol bestehend, vermengt mit dem durch die Oxydation resultirenden Produkt. Eine Probe zeigte sich beim Erwärmen mit Aetznatron zum Theil löslich und liess also unzweideutig erkennen, dass die Oxydation sofort über den Aldehyd hinaus bis zur Fettsäure gegangen war. Die ganze Masse wurde nun mit Soda im Ueberschuss gekocht, um einerseits das Natronsalz der gebildeten Fettsäure zu erhalten und zugleich das noch anhaftende Chromoxyd zu entfernen. Das entstandene Salz wurde gutgetrocknet und einer 8 stündigen Extraktion mit Aether unterworfen, wobei nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung 5,2 gr. unveränderter Alkohol wiedererhalten wurde.

Hieraus geht hervor, dass durch Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäure der Aldehyd sich **nicht** erhalten lässt; derselbe mag wohl als intermediäres Produkt entstehen, er oxydirt sich aber, sobald das Oxydationsmittel weiter zur Wirkung kommt, offenbar **leichter** zur Säure weiter, als der Alkohol zum Aldehyd.

Ferner lässt sich aus diesem Versuch in einfacher Weise über die Natur der Bindung der Alkoholatomgruppen ein sicherer Schluss ziehen. Da gerade soviel Sauerstoff zugeführt wurde, als nöthig ist, um 10 gr. des Alkohols vollständig zum Aldehyd zu oxydiren, der Versuch aber gezeigt hat, dass neben 5 gr unverändertem Alkohol 5 gr. Säure erhalten wurde, und da ferner, wie aus folgender Gleichung ersichtlich, zur Bildung der Säure gerade doppelt so viel Sauerstoff nöthig ist, als zur Bildung des Aldehyds:

$$R\,CH_2\,OH + O = RC\lessgtr{O \atop H} + H_2O,$$

$$RC\lessgtr{O \atop H} + O = RC\lessgtr{O \atop OH},$$

so ist hiemit mit Sicherheit nachgewiesen, dass der Alkohol ein **primärer** Alkohol der Fettreihe ist, wie ja schon aus der Wasserstoff-Entwicklung vermuthet wurde.

Wäre derselbe ein secundärer, so müssten nach der Gleichung:

$$R > CH\,OH + O = R > CO + H_2\,O,$$

die ganze Masse des Alkohols zum Keton oxydirt werden; oder wenn **auch hier** das als nächstes Oxydationsprodukt entstandene Keton **leichter weiter** oxy-

dirt würde, als die Ausgangssubstanz, so müssten durch die weiter gehende Oxydation des Ketons **zwei** Säuren mit **niedrigeren** Kohlenstoffgehalten neben unverändertem Alkohol entstehen. Da jedoch die sekundären sowie die tertiären Alkohole mit Natronkalk keinen Wasserstoff liefern, so ist diese Eventualität ausgeschlossen.

Wäre unsere Verbindung endlich ein tertiärer Alkohol mit der Gruppe $\gtrless C\,OH$, so müssten 2 Säuren mit niedrigeren Kohlenstoffgehalten neben unverändertem Alkohol entstehen, und da der tertiäre Alkohol zur vollständigen Spaltung in die Säuren **doppelt so** viel Sauerstoff benöthigt als der primäre zu seiner Oxydation zur Säure erfordert, so könnten nur 2,5 gr. des Alkohols diese Veränderung erlitten haben.

Das Natronsalz der gebildeten Fettsäure wurde mittelst nicht zu verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Fettsäure zur Entfernung der Mineralsäure mehrmals über destillirtem Wasser umgeschmolzen, sodann in Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure hatte einen Schmelzpunkt von 70° C., konnte aber durch fraktionirte Krystallisation leicht in **zwei verschiedene** Produkte mit den Schmelzpunkten 74° C. und 68° C. zerlegt werden, und diese Thatsache bestätigte die Vermuthung, dass der vorliegende Alkohol keine **einheitliche** Substanz sondern ein Gemenge **zweier** jedenfalls homologer Alkohole sei.

Um diese beiden Alkohole zu trennen, wurde versucht, dieselben durch fractionirte Fällung aus ihren Lösungen in Aether durch Zusatz von kaltem Alkohol, sowie aus ihren Lösungen in heissem Alkohol durch Zusatz von Wasser nacheinander zu fällen; jedoch führten beide Versuche zu negativen Resultaten, indem bei beiden Methoden der zuerst ausgefällte Theil denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die letzte Fraktion.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass die Alkohole sich verschieden gegen Oxydationsmittel verhalten könnten, und so wurde versucht, dieses muthmassliche Verhalten zur Trennung derselben auf dem Wege der fraktionirten Oxydation anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden 15 gr. der Alkohole in Eisessig gelöst auf dem Wasserbade erwärmt, und nur soviel Chromsäure zugesetzt, als nöthig war, um 2 gr. des Alkohols zur Säure zu oxydiren. Das Gemenge wurde hierauf in Wasser gegossen und die gebildete Fettsäure auf ihr Natronsalz durch Kochen mit Natriumcarbonat verarbeitet. Die gebildete Seife sammt dem unveränderten Alkohol wurde gut getrocknet und mit Petroläther mehrere Stunden lang extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Petroläthers erhaltene Alkohol wurde getrocknet und sodann derselben Behandlung mit der gleichen Menge Oxydationsmittel nochmal unterworfen. Aus diesem Oxydatiosproduct wurde wieder das Natronsalz der gebildeten Säure dargestellt, welches vom Alkohol wieder durch Extraktion mit Petroläther befreit wurde. Die beiden auf diese Weise erhaltenen Salze wurden nun durch Schwefelsäure zersetzt, die dabei ausgeschiedenen Fettsäuren über Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieselben zeigten nur sehr wenig abweichende Schmelzpunkte, indem die Säure der ersten Fraktion bei 63° C., die der zweiten bei 70° C. schmolz. Da ferner der aus den Oxydationsvorgängen unverändert hervorgegangene Alkohol nach dem Umkrystallisiren aus Aether wieder den ganz unveränderten Schmelzpunkt ergab, so ist hiermit erwiesen, dass diese beiden Glieder derselben Reihe mit verschiedener Anzahl Kohlenstoffatomen in ihrem Verhalten gegen Chromsäure unter den oben beschriebenen Umständen eine verschiedene Oxydationsfähigkeit **nicht** zeigen, und dass sich also auch auf diesem Wege eine Trennung dieser Alkohole nicht erzielen lässt.

Um nun die bei dem ersten Oxydationsversuch erhaltenen Säuren vom Smp. 74° C. resp. Smp. 68° C., deren Gesammtmenge circa 5 gr betrug, zu trennen, wurde das Gemenge derselben einer fraktionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen.

Die beiden ersten Fällungen wurden in der Weise hergestellt, dass die Gesammtmenge des Säuregemisches in siedendem Alkohol gelöst, hierauf eine ebensolche Lösung von Magnesiumacetat zugesetzt und das gefällte Salz noch einige Zeit aufgekocht wurde; sodann wurde der Niederschlag auf einem Wasserbadtrichter gesammelt, mit frischem Alkohol ausgekocht, von neuem abfiltrirt, und endlich das gut getrocknete Salz mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure zur Säureabscheidung behandelt.

Die dritte Fällung blieb, wohl in Folge des Umstandes, dass bei der Salzbildung allmälig grössere Mengen freier Essigsäure entstanden waren, in siedendem Alkohol immer zum grössten Theil gelöst, schied sich aber beim Erkalten vollständig wieder ab. Dieselbe wurde dann nach dem Abfiltriren mit frischem Alkohol ausgekocht und ebenso wie die früheren Fällungen behandelt. Die Schmelzpunkte der aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren stellten sich für:

I. Fällung:	II. Fällung:	III. Fällung:
Smp. 75,5°	Smp. 74°	Smp. 63°.

Die erste, sowie die zweite Fällung wurden zusammen nochmals einer Fällung unterworfen, wobei die abgeschiedene Säure nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Smp. zu 76,5° C. ergab: die Menge derselben betrug circa 1 gr.

Da auch hier wieder die Elementaranalyse über die Zusammensetzung einer so kohlenstoffreichen Verbindung keine sicheren Resultate erwarten lässt, so

wurde, um das Molekülargewicht dieser Fettsäure mit Sicherheit zu constatiren, dieselbe zunächst in das Bariumsalz übergeführt, indem die alkoholische Lösung der Fettsäure mittelst Bariumacetat gefällt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde gut ausgewaschen und nochmals mit absolutem Alkohol aufgekocht. Eine Metallbestimmung des bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab durch vorsichtiges Einaschen im Tiegel und Abglühen des Rückstandes mit reiner Schwefelsäure folgendes Resultat:

0,5200 gr. Substanz gaben
0,1367 gr. Ba SO_4 =
0,0793 gr. Ba entsprechend 15,21 % Ba.

Die Elementar-Analyse gab folgende Zahlen:

1. 0,2460 gr. Substanz gaben
   0,5994 gr. CO_2 entsprechend 66.46% C.
2. 0,2460 gr. Substenz lieferten
   0,2341 gr. H_2O entsprechend 10.56% H.

Berechnet für

$(C_{24}\ H_{47}\ O_2)_2$ Ba:	15.71%	66.13%	10.8%
$(C_{25}\ H_{49}\ O_2)_2$ Ba:	15.27%	66.74%	10.90%
$(C_{26}\ H_{51}\ O_2)_2$ Ba:	14.81%	67.11%	11.0%.

Man sieht, dass sowohl die bei der Barytbestimmung erhaltene Zahl, wie auch der Prozentgehalt des Kohlenstoffs der Verbrennung am besten zu der Formel $C_{25}\ H_{50}\ O_2$ passen.

Das Barytsalz stellt ein weisses dichtes Pulver vor, unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Benzol, leicht löslich dagegen in Eisessig; es schmilzt bei 162°C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit und erstarrt wieder bei 156° C. zu einer glasartigen Masse.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure wurden 30 gr des Alkohols mit der doppelten Menge Natronkalk gut gemischt und in einer Retorte auf dem Oelbade bis zur Wasserstoffentwicklung erhizt. Die Gasentwicklungstemperatur liegt zwischen 300 und 310° C. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfand, was circa 6 Stunden in Anspruch nahm. Das entwickelte Gas wurde über Wasser aufgefangen und von Zeit zu Zeit auf seine Reinheit geprüft, wobei beim Verbrennen desselben und Schütteln der Verbrennungsgase mit destillirtem Wasser eine Trübung durch Barytwasser nie hervorgerufen werden konnte.

Das so entstandene Natronsalz wurde nun einer mehrstündigen Extraktion mittelst leichtflüchtigem Petroleumäther unterworfen, um den nach der Gleichung:

$$Cn\,H_{2}n + 1\,COO\,Na + Na\,OH = Cn\,H_{2}n + 2\,Na_{2}\,CO_{3},$$

sekundär gebildeten Kohlenwasserstoff, oder das etwa nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cn\,H_{2}n + 1\,COO\,Na \\ Cn\,H_{2}n + 1\,COO\,Na \end{matrix} = \begin{matrix} Cn\,H_{2}n + 1 \\ Cn\,H_{2}n + 1 \end{matrix} > CO + Na_{2}\,CO_{3},$$

entstandene Keton zu entfernen. In der That waren durch die Extraktion mit Petroläther 5 gr eines Gemengs dieser beiden Körper aufgenommen, welche nach dem Verdunsten des Petrolaethers hinterblieben.

Das Natronsalz wurde nun gut getrocknet und mit Schwefelsäure zersetzt. Zur Entfernung der Mineralsäure wurde die abgeschiedene Fettsäure mehrmals über destillirtem Wasser umgeschmolzen und aus 90% Al

kohol umkrystallisirt. Die erhaltene Säuremenge betrug 25 gr und diese wurde einer sorgfältigen fraktionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen, wie dieselbe oben schon ausführlich beschrieben wurde. Die zur Fällung angewandte Säure schmolz bei 69—70° C. und um ein richtiges Bild dieser Fällungen zu bieten, führe ich hier folgende Tabelle an:

I. Serie Smp. 70° C.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Smp. 74.5°	Smp. 72°	Smp. 61°

II. Serie Smp. 74.5° C.

Ausgeführt mit der 1. Fällung von Serie I.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Smp. 76°	Smp. 75.5°	Smp. 73°

III. Serie Smp. 76° C.

Ausgeführt mit der 1. Fällung von Serie II.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Smp. 76₂°	Smp. 76°	—

IV. Serie.

Ausgeführt mit der 2. Fällung von Serie I., und der dritten Fällung von Serie II.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Smp. 76°	Smp. 74°	—

V. Serie Smp. 74° C.

Ausgeführt mit der 2. Fällung von Serie IV.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Smp. 76°	75.5	—

VI. Serie.

Ausgeführt mit der 3. Fällung von Serie I. und sämmtlichen Resten, welche von den übrigen Fraktionen zurückgestellt waren.

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	Rest (umkryst.)
Smp. 73.5°	Smp. 60°	Smp. 55°	Smp. 51°

Durch diese sehr umständlichen und zeitraubenden Fällungen wurden 12 gr einer Säure vom Schmelzpunkt 76° C. erhalten, welcher Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol noch auf 76.5°C. erhöht werden konnte. Eine weitere Steigerung des Schmelzpunktes gelang selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht, und so darf wohl diese Säure, nachdem dieselbe alle die Fällungen durch gemacht hatte, als eine reine, einheitliche Substanz aufgefasst werden.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln, erstarrt über Wasser geschmolzen in schuppigen Blättchen, welche an der Bruchfläche deutliche krystallinische Struktur erkennen lassen.

Die Elementaranalyse der gut getrockneten Substanz gab:

Von 0.3365 gr Substanz 0.9685 gr CO_2
und 0.3995 gr H_2O.

Oder gefunden:

78,47% C und 13,21% H.

Berechnet für:

C_{24} H_{48} O_2	78.26% C und	13.04% H
C_{25} H_{50} O_2	78.53% C „	13.09% H
C_{26} H_{52} O_2	78.79% C „	13.13% H.

Die Analyse der freien Säure spricht also ebenfalls für die Formel C_{25} H_{50} O_2. Wir nennen dieselbe

Penteikosylsäure.

Da die auf obigem Wege erhaltene Säuremenge für eine umfassende Untersuchung zu wenig Material bot, wurden nochmals 30 gr Alkohol durch Oxydation mittels Chromsäurelösung in die Säure übergeführt, das erhaltene Produkt in Wasser gegossen, über demselben umgeschmolzen und mit Natriumcarbonat zur Entfernung des noch anhaftenden Chromoxyds sowie zur Bil-

dung des Natronsalzes längere Zeit gekocht. Das Natronsalz wurde gut getrocknet und zur Entfernung etwaigen unveränderten Alkohols mit Petroläther gut ausgekocht. Es schied sich jedoch, da ein kleiner Ueberschuss an Oxydationsmittel angewandt worden war, kein unveränderter Alkohol aus. Die mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt und einer analogen Fractionirung mit Magnesiumacetat, wie wie sie obige Tabelle veranschaulicht, unterworfen. Es wurden schliesslich hiebei nach Umkrystallisiren der abgeschiedenen Säuren 15 gr einer ganz reinen Substanz vom Schmelzpunkt 76.5° C. erhalten, so dass im Ganzen circa 25 gr Säure zur Verfügung standen.

Um die Molekulargrösse der Penteikosylsäure noch mit grösserer Sicherheit festzustellen, wurden die verschiedenen Salze derselben dargestellt und analysirt:

Natriumsalz.

Dasselbe wurde durch Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonat dargestellt. Die getrocknete Salzmasse wurde mit Alkohol ausgekocht, durch einen Heisswasserbadtrichter filtrirt, und die nach dem Erkalten sich gallertartig ausscheidende Seife durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der alkoholischen Mutterlauge entfernt.

Unter dem Mikroskop erweist sich das Salz als aus kleinen verfilzten Nädelchen bestehend. Beim Trocknen verwandelt es sich in ein feines weisses Pulver, das sich oberhalb 200° C. bräunt, ohne zu schmelzen, und sich bei steigender Temperatur zersetzt. Es löst sich in siedendem Alkohol und Wasser leicht auf, ist dagegen in Petroleumäther und Benzol unlöslich.

Zur Metallbestimmung wurde eine abgewogene Menge des Salzes bis zu Gewichtsconstanz getrocknet und durch Erwärmen mit verdünnter

Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, die abgeschiedene Fettsäure wurde darauf wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr wahrzunehmen war. Die das Natriumsulfat enthaltende Lösung wurde eingedampft und bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

0,845 gr Substanz gaben
0,1505 gr $Na_2 SO_4$ = 5,79% Na,
Berechnet für
$C_{25} H_{49} O_2 Na$ = 5,69% Na.

Kaliumsalz.

Die alkoholische Lösung der Säure wurde zur Darstellung des Salzes mit Aetzkali gekocht, hierauf wurde zur Entfernung des überschüssigen Kalis in die heisse Flüssigkeit getrocknete Kohlensäure eingeleitet und die Lösung durch einen Dampftrichter filtrirt; das Salz wurde nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Es scheidet sich aus heissem Alkohol, wie das Natriumsalz, als sehr voluminöse durchscheinende Gallerte aus, welche unter dem Mikroskope zusammengehäufte längliche Blättchen erkennen lässt. Beim Trocknen fällt es zusammen und bildet ein weisses Pulver, welches sich in siedendem Alkohol und Wasser löst. In Aether, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Bei höherer Temperatur bei circa 180° C. sintert es zusammen, ohne vorher zu schmelzen und beginnt oberhalb 210° C. sich unter Bräunung zu zersetzen.

Seine Analyse wurde wie die des Natriumsalzes ausgeführt:

1,9565 gr Substanz gaben
0,3910 gr $K_2 SO_4$, = 8,96% K,
Berechnet für
$C_{25} H_{49} O_2 K$ = 9,28% K.

Magnesiumsalz.

Dasselbe wurde auf die nämliche Weise dargestellt, wie es bei Gelegenheit der fraktionirten Fällung beschrieben wurde.

Es ist ein weisses feinkörniges Pulver, in Alkohol, Aether, Petroläther unlöslich, löslich in Benzol und seinen Homologen; scheidet sich aus heisser Benzollösung beim Erkalten als gallertartige, gefällter Thonerde ähnliche, Masse aus. Sintert bei 155° C. zusammen und schmilzt bei 162° C. zu einer zähen klaren Flüssigkeit, die glasartig spröde erstarrt.

Zur Metallbestimmung wurde eine gewogene und bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Menge des Salzes im Tiegel vorsichtig verascht, und die rückständige Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht.

1,3825 gr Substanz gaben
0,2210 gr $Mg_2 P_2 O_7$, = 3,42% Mg

Berechnet für
$(C_{25} H_{51} O_2)_2 Mg$ = 3,15% Mg.

Bleisalz.

Dasselbe wurde durch Ausfällen der heissen alkoholischen Lösung der Säure mit einer ebensolchen Lösung von Bleiacetat dargestellt, der entstandene Niederschlag heiss abfiltrirt mit Alkohol nochmals aufgekocht, abgesaugt und ausgewaschen. Es stellt ein schön weisses, dichtes Pulver vor, das in siedendem absoluten Alkohol in geringen Mengen löslich ist, unlöslich in Aether und Petroläther, löslich in Benzol und Eisessig. Schmilzt bei 119° C. zu einer klaren Flüssigkeit, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt bei 116,5° C.

Bei einer Bleibestimmung (vorsichtiges Veraschen im Tiegel und Abglühen mit Schwefelsäure) ergaben:

0,3665 gr Substanz
0,1143 Pb SO_4 entsprechend
0,0780 gr Pb.

oder 21,28% Pb.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,2365 gr Substanz lieferte
   0,5346 gr CO_2

   oder 61,64% C

2. 0,2365 gr Substanz ergaben
   0,2295 gr H_2O

   oder 10,8% H.

Berechnet für:

$(C_{24}\ H_{47}\ O_2)_2$ Pb	21,99% Pb	61,21% C	9,99 % H
$(C_{25}\ H_{49}\ O_2)_2$ Pb	21,36% Pb	61,91% C	10,19 % H
$(C_{26}\ H_{51}\ O_2)_2$ Pb	20,76% Pb	62,58% C	10,23 % H

Auch diese Werthe stimmen sehr gut, wie die beim Barytsalz gefundenen, für die Formel $(C_{25}\ H_{49}\ O_2)_2$ Pb.

Kupfersalz.

Die Säure wurde in heissem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von neutralem Kupferacetat wurde zugesetzt. Der Niederschlag auf einem Heisswasserbad trichter gesammelt, nochmals mit starkem Alkohol ausgekocht, abfiltrirt und bei 100° C. getrocknet.

Das Kupfersalz stellt ein feines, grünblaues Pulver dar, das bei 120° C. zusammenzusintern beginnt und erst gegen 190° C. zu einer klar blaugrünen zähen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten undurchsichtig glasartig erstarrt. In Benzol und seinen Homologen löst es sich in der Hitze leicht auf und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab: In Alkohol, Aether,

sowie in den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen des Petroleums ist es dagegen nicht löslich.

Zur Analyse wurde das bei 100° C. getrocknete Salz nach dem Befeuchten mit etwas Alkohol in Wasser vertheilt und mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umgeschmolzen und die saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt. Zwei Kupferbestimmungen dieses Salzes ergaben folgende Resultate:

1. 0,6657 gr Substanz lieferten
   0,0651 gr Cu_2S = 7,81% Cu

2. 0,8379 gr Substanz lieferten
   0,0826 gr Cu_2S = 7,70% Cu;
   also im Mittel 7,75% Cu

Die Formel $(C_{25}H_{49}O_2)_2Cu$ verlangt 7,64% Cu.

Silbersalz.

Dasselbe wurde erhalten durch Ausfällung der heissen alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer Lösung von Silbernitrat in heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniaks. Das Silbersalz ist frisch gefällt, ein weisser Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist, sich schon beim Auswaschen mit siedendem Alkohol bräunt und diese Veränderung beim Trocknen hauptsächlich vollendet. Das Salz ist in siedendem Alkohol etwas löslich, unlöslich in Aether, löslich in Benzol und Eisessig; ebenso verhält es sich gegen alkoholisches Ammoniak. Es schmilzt bei höherer Temperatur, über 180° C., jedoch nicht ohne vorhergehende Zersetzung, so dass der Schmelzpunkt nicht genau festgestellt werden konnte.

Eine Metallbestimmung ergab folgende Resultate:

0,1775 gr hinterliessen beim Glühen
0,0395 gr Ag, was 22,18% entspricht.

Die Elementaranalyse von

0.4358 gr Substanz lieferte
1. 0,9700 gr CO_2 entsprechend 60.66% C.
2. 0,4358 gr Substanz ergaben
0,3943 gr H_2O entsprechend 10.07% H.

Gefunden:	Ag.	C.	H.
	22,18	60,66	10,07
Berechnet für:			
$C_{24}H_{47}O_2Ag$	22.73	60.06	9.93
$C_{25}H_{49}O_2Ag$	22.08	61.15	10 05
$C_{26}H_{51}O_2Ag$	21.47	62.02	10.14

Auch diese Resultate liefern sehr gut stimmende Werthe für die Formel der Säure $C_{25}H_{50}O$ und somit kann dann wohl diese Molekulargrösse als nachgewiesen betrachtet werden.

Aethylester.

Zur Darstellung des Aethylesters wurde die Säure in Alkohol gelöst, am Rückflusskühler erhitzt und während des Siedens bis zur vollständigen Sättigung ein Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Der erhaltene Aethylester wurde wiederholt über Wasser umgeschmolzen, bis sich in demselben keine Salzsäure mehr nachweisen liess, sodann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der reine Aethylester krystallisirt in feinen fettartig glänzenden Blättchen, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind, bei 68° C. (uncorr.) schmelzen, und aus dem geschmolzenen Zustand bei 65° C. zu einer wachsartig durchscheinenden Masse erstarren.

Eine Verbrennung von

0,3052 gr ergab
0,8803 gr CO_2 = 78,6% C
und 0,3644 gr H_2O = 13,3% H.

Die Formel

$C_{24}\ H_{49}\ CO$
$C_2\ H_5\rangle O$ verlangt 79,02% C
und 13,16% H.

Trieikosylsäure $C_{23}\ H_{46}\ O_2$.

Es wurde nun versucht, nach Analogie von Krafft's Arbeiten über die Fettsäuren, von der Lignocerinsäure aus zu der bis jetzt noch nicht dargestellten Säure mit 23 Atomen Kohlenstoff zu gelangen, und damit diese Lücke in der Ameisensäurereihe auszufüllen.

Zu diesem Behufe wurden 20 gr ziemlich reiner Lignocerinsäure in ammoniakalischem Alkohol gelöst und dieser Lösung eine heisse wässrige Lösung von Chlorbarium zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit frischem Alkohol ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der so erhaltene lignocerinsaure Baryt wird mit essigsaurem Baryt innig vermengt und dieses Gemisch in einem durch die Wasserstrahlluftpumpe erzeugten Vacuum der trockenen Destillation unterworfen, um das entsprechende Keton zu erhalten nachfolgender Umsetzungsgleichung:

$$\begin{matrix} C_{23}H_{47}COO \\ C_{23}H_{47}COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!>\!Ba = 2\left\{\begin{matrix} C_{23}H_{47} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,CO\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Ba.\right.$$

Um die Bildung von Lignoceron: $\begin{matrix} C_{23}H_{47} \\ C_{23}H_{47} \end{matrix}\!\!>\!CO$ zu

verhindern, muss ein Ueberschuss von essigsaurem Baryt angewandt werden, wenngleich derselbe in Folge der reichlichen Bildung von Aceton ein Aufblähen und Ueberschäumen des Gefässinhalts leicht zur Folge haben kann. —

Bei diesen Versuchen bediente ich mich dickwandiger mit Lehm beschlagener Retorte. Die Uebergangstemperatur des gebildeten Destillationsproduktes liegt zwischen 250°—260° C.; es empfiehlt sich jedoch, die Temperatur noch zu erhöhen, damit die entweichenden Dämpfe leichter durch die geschmolzene Salzmasse durchgehen können.

Es wurden auf diese Art 6 gr eines unreinen Ketons erhalten: Dasselbe wurde durch Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. Es schmilzt bei 65,5° C. (uncorr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit zusammen, welche wieder etwas unter 63° C. erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt das Keton in feinen Nädelchen, löst sich in siedendem Alkohol erst nach einiger Zeit vollkommen, leicht dagegen in Aether und Petroläther.

Eine Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Ketons ergab folgende Resultate:

0,4812 gr Substanz gaben
0,1008 gr CO_2 und
0,5932 H_2O entsprechend
81,27% C und 13,4% H.

Die Formel $\begin{matrix} C_{23}H_{47} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$ verlangt:

81,96% C und 13,63% H.

Dieses so erhaltene Keton wird mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Die Oxydation wird jedoch, um einen zu weit gehenden Verlauf auszuschliessen, nur theilweise ausgeführt, indem man das Keton mit dem zweifachen Gewichte Kaliumbichromat und dem neunfachen Gewichte einer Schwefelsäure, welche aus gleichen Theilen Säurehydrat und Wasser zusammengesetzt ist, in einem geräumigen Ballon zusammenbringt.

Hiebei ist hauptsächlich zu beobachten, dass die Schwefelsäure mit dem Wasser schon einige Zeit vor dem Versuche gemengt wird, da die Mischung des Wassers mit Schwefelsäure die Bildung harziger Produkte in bedeutender Menge hervorruft.

Man erwärmt vorsichtig bis zum Sieden der Schwefelsäure, muss jedoch bei stürmischem Verlauf der Oxydation wieder abkühlen und erhitzt schliesslich circ. 30 Stunden. Das Oxydationsprodukt scheidet sich beim Erkalten als fester wachsartiger Kuchen von krystallinischer Struktur auf der Chromsäurelösung schwimmend ab, von welcher derselbe leicht durch Abgiessen getrennt werden kann. In der Lösung wurde als Oxydationsprodukt Essigsäure nachgewiesen. Es ist also anzunehmen, dass die Oxydation folgendermassen verlaufen ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{23}H_{47} \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO + 3\,O = C_{22}H_{45}COOH + CH_3COOH.$$

Um die gebildete feste Fettsäure von dem anhängenden Chromoxyd zu befreien, wird dieselbe mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron längere Zeit gekocht, das entstandene Salz zur Trockene eingedampft und aus Alkohol umkrystallisirt. Die heisse alkoholische Lösung wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung

von Chlorbarium versetzt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und zur Entfernung des unveränderten Ketons mit Aether extrahirt. Trotzdem das Salz gut getrocknet war, konnte einer Verharzung der Extraction auch durch Anwendung von Petroläther nicht vorgebeugt werden.

Das Barytsalz wurde nun mittelst Schwefelsäure wieder zersetzt, und die abgeschiedene Säure auf das Kalisalz verarbeitet, indem die alkoholische Lösung der Säure mit Aetzkali am Rückflusskühler erhitzt wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Kalis wurde in die Lösung Kohlensäure eingeleitet und das gelöste fettsaure Salz von dem ausgeschiedenen Kaliumcarbonat durch Filtration getrennt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz als äusserst voluminöse Masse aus, die bei 110° C. scharf getrocknet wurde. Trotzdem ging die Extraktion wider Erwarten auch hier nicht glatt vor sich, und bestätigte die Annahme nicht, dass bei den lockeren Kalisalzen eine Verschmierung nicht so leicht eintreten würde, als bei den äusserst feinpulvrigen dichten Barytsalzen. Es gelang erst nach grosser Mühe, das Salz vollständig vom Keton zu trennen.

Nach Zersetzen des Kalisalzes gelang es, 2 gr einer Säure vom Schmelzpunkt 72° C. zu gewinnen.

Um grössere Mengen dieser Säure zu erhalten wurden 200 gr Lignocerinsäure auf Barytsalz verarbeitet, und auf 4 Theile des gut getrockneten Bariumlignocerats $5^1/_2$ Theile Bariumacetat genommen und gut gemischt. Hierauf wurde das Gemisch in mit Lehm sorgfältig eingeschlagenen Retorten, welche jedoch um ein Uebersteigen zu verhindern nur mit circa 20 gr des Gemenges beschickt werden konnten, im Vacuum destillirt. Trotz des Lehmschutzes bekamen die Retorten gegen Ende der Destillation kleine Risse, welche sie für Wiederverwendung unbrauchbar machten.

Die Ausbeute an Keton betrug nach Reinigen desselben durch Destillation im Vacuum 75 gr; und diese wurden nun wieder mit Chromsäuregemisch in der oben beschriebenen Weise einer theilweisen Oxydation unterworfen und das unveränderte Keton von der Säure getrennt, was auch hier wieder nur sehr schwierig zu erreichen war.

Die Menge der so erhaltenen Säure betrug nur 27 gr: Dieselbe schmolz bei 71° C. und war noch etwas mit harzigen Produkten verunreinigt, welche jedoch durch Krystallisation aus Petroläther leicht und ohne grossen Verlust entfernt werden konnten.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde der Schmelzpunkt auf 73° C. erhöht.

Um nachzuweisen, dass in der so erhaltenen Säure kein Gemenge, sondern ein einheitliches chemisches Individuum vorliege, wurden 15 gr der Säure der fraktionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen, wie sie weiter oben ausführlich beschrieben ist. Es wurden diese 15 gr in 4 Fraktionen gefällt und zwar so, dass die erste Fällung etwa 6 gr der Säure enthielt, während in den 3 letzten Fractionen je 3 gr etwa gefällt wurden.

Die aus den einzelnen Fractionen des Magnesiumsalzes abgeschiedenen Säuren zeigten folgende Schmelzpunkte:

I. Fraction: Smp. 73,5° C.
II. Fraction: Smp. 73,5° C.
III. Fraction: Smp. 73° C.
IV. Fraction: Smp. 73° C.

Die Säure der ersten Fraktion wurde nochmals in 2 Portionen gefällt aber auch hierdurch konnte der Schmelzpunkt nicht über 73.5° C. gebracht werden.

Es ist hierdurch mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Säure, da obige Schmelzpunktsdifferenzen nicht in Betracht kommen, ein **einheitlicher Körper** ist.

3 gr. der reinen Säure wurden nochmals in absolutem Alkohol gelöst: Heissfiltrirt war die Lösung wasserhell, und es schied sich dann beim Erkalten die Säure in gallertartigen Massen ab. Dieselbe wurde abfiltrirt, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

1. 0,3120 gr Substanz lieferten
   0,9225 gr CO_2 entsprechend 80,64% C.
2. 0,3120 gr Substanz gaben
   0,2907 gr H_2O entsprechend 10,27% H.

Die Formel C_{23} H_{46} O_2 verlangt:
80,81% C. und 10,17% H.

Um eine sichere Entscheidung über das Molekulargewicht der Säure zu bekommen, wurden auch hier wieder die Salze derselben dargestellt, und zwar in der Weise, dass ein und dieselbe Säuremenge zur Darstellung verschiedener Salze diente, indem die bei den Analysen aus den Salzen durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure wieder für die Darstellung der anderen Salze verwendet wurde.

Bariumsalz.

Die reine Säure wurde in Alkohol gelöst und mit einer heissen alkoholischen Lösung von Bariumacetat versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, wiederholt mit frischem Alkohol ausgekocht, ausgewaschen, abgesaugt und getrocknet. Das Salz ist ein äusserst feines, weisses, dichtes Pulver, das in Aether, Alkohol und Petroläther unlöslich, schwer löslich in Benzol und seinen Homologen, in Eisessig dagegen leicht löslich ist. Es

schmilzt bei 158—160° C. zu einer durchsichtigen klaren Flüssigkeit und diese erstarrt wieder bei 154° C. zu einer glasartigen, beim raschen Abkühlen gallertartigen Masse.

Analyse:

0,3835 gr Substanz gaben
0,1055 gr Ba SO_4 entsprechend
0,0620 gr Ba = 16,15% Ba

Die Formel:	$(C_{22}\ H_{13}\ O_2)_2$ Ba	verlangt	16,93% Ba
	$(C_{23}\ H_{45}\ O_2)_2$ Ba	„	16,25% Ba
	$(C_{24}\ H_{47}\ O_2)_2$ Ba	„	15,71% Ba

0.3461 gr des Salzes gaben ferner bei Verbrennung 0,8297 gr CO_2 und 0,3321 gr H_2O, was 0,2262 gr C und 0,03 9 gr H oder 65,2% C und 10,72% H entspricht.

Berechnet für:	Ba.	C.	H
$(C_{22}\ H_{43}\ O_2)_2$ Ba	16,93%	64,78	10,49
$(C_{23}\ H_{45}\ O_2)_2$ Ba	16.25%	65,48	10,60
$(C_{24}\ H_{47}\ O_2)_2$ Ba	15,71%	66,13	10,81

Man sieht, dass die gefundenen Werthe sehr gut für die Formel $(C_{23}\ H_{45}\ O_2)_2$ Ba stimmen.

Magnesiumsalz.

Dasselbe wurde wie das Bleisalz dargestellt. Es ist im getrockneten Zustande ein weisser feinpulvriger Körper, unlöslich in siedendem Alkohol und Aether, löslich in Benzol, scheidet sich aus demselben beim Erkalten als gallertartige Masse aus, die beim Trocknen stark schwindet und wieder in ein feines Pulver übergeht. Es sintert bei 185° C. zusammen, schmilzt bei 190° C. zu einer zähen Flüssigkeit, die wieder bei 184° C. glasartig erstarrt.

Zur Metallbestimmung wurde eine genau bis zur Gewichtsconstanz gewogene Menge des Salzes im Tiegel verascht, und die rückständige Magnesia auf die bekannte Weise als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

0,8192 gr Substanz lieferten
0.1878 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 3,41% Mg.
Die Formel $(C_{23} H_{45} O_2)_2 Mg$ verlangt
3,37% Mg.

Silbersalz.

Durch Ausfällen der heissen alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer ebensolchen Lösung von Silbernitrat unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniaks wurde das Silbersalz gewonnen. Es stellt frisch gefällt einen weissen Niederschlag vor, der ziemlich lichtempfindlich ist. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es dem Bleisalz und Kupfersalz. Der Schmelzpunkt des Salzes konnte nicht beobachtet werden, da es bei höherer Temperatur Zersetzung erleidet.

0,3012 gr Substanz lieferten beim Glühen
0,07075 Ag oder 23,48% Ag.
Die Formel $C_{23} H_{45} O_2 Ag$ verlangt 23,43% Ag

Es ist hiernach mit Sicherheit festgestellt, dass dieser Säure die Formel $C_{23} H_{46} O_2$ zukommt, wie sich ja dieselbe theoretisch vorausbestimmen liess, und mit der Darstellung dieser Säure, die wir Prieikosylsäure genannt haben, ist die Lücke zwischen der Behensäure und der Lignocerinsäure in der Fettsäurereihe ausgefüllt.

Dargestellt wurden ferner noch das Kali- und Natronsalz, die in ihrem Verhalten analog den Alkalisalzen der Säure $C_{25} H_{50} O_2$ sind.

Methylester.

5 gr der Säure wurden mit Methylalkohol übergossen, die Lösung am Rückflusskühler erhitzt und während des Siedens bis zur vollständigen Sättigung ein Strom von trockenem Salzsäuregas eingeleitet. Der Methylester wird zur Entfernung der Salzsäure mehrmals über Wasser umgeschmolzen. Aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt stellt der Ester eine wachsartig knetbare Masse vor. Durch Umkrystallisiren aus Methylaether wurde er gereinigt: Er stellt so dargestellt kleine seideglänzende Nädelchen vor, die bei 61° C. (uncorr.) schmelzen.

0,3257 gr Substanz verbrannt lieferten
0,9330 gr CO_2 = 78,04% C und
0,3800 gr H_2O = 12,97% H.

Die Formel $C_{22}H_{45}CO—O—CH_3$ verlangt:
78,26% C und 13,04% H.

Aethylester.

Derselbe wurde ebenfalls durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine heisse Lösung der Säure in Aethylalkohol erhalten und wie der Methylester gereinigt, dem er auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht. Man erhält denselben in kleinen verfilzten Nädelchen die bei 70° C. (uncorr.) schmelzen und bei 68° C. wieder erstarren.

0,3115 gr Substanz ergaben bei der Verbrenung
0,9023 gr CO_2 = 79,00% C und
0.3735 gr H_2O = 13,32% H.

Die Formel $C_{22}H_{45}CO—O—C_2H_5$ verlangt:
78,79% C und 13,13% H.

Bleisalz.

Dasselbe wurde aus der, aus dem nicht zu den Analysen verwendeten Barytsalz durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure erhaltenen Säure dargestellt. Dieselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und eine Lösung von Bleiacetat zugesetzt, der entstandene Niederschlag, mit allen Vorsichtsmassregeln gereinigt, bildet ein feines weisses Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol; es schmilzt bei 118° C. zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei 114,5° C. wieder erstarrt.

Die Analyse des Bleisalzes gab folgende Zahlen:

0,4482 gr Substauz lieferten
0,1445 gr $PbSO_4$ = 22,00% Pb.

0,0913 gr verbrannt lieferten
0,2025 gr CO_2 = 60,41% C und
0,0980 gr H_2O = 10,8 % H.

		C	H	Pb
Berechnet für:	$(C_{23}H_{43}O_2)_2Pb$	59,67	9,61	23,40
	$(C_{23}H_{45}O_2)_2Pb$	60,46	9,8	22,67%
	$(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$	61,21	9,99	21,99%

Auch diese Werthe stimmen für die Formel $(C_{23}H_{45}O_2)_2Pb$.

Die Voruntersuchungen zu vorstehender Arbeit wurden im Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Stuttgart auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. CARL HELL vorgenommen.

Die Arbeit selbst wurde unter Leitung des Herrn Prof. AD. CLAUS im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den genannten Herren, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für den freundlichen Rath und die Unterstützung, welche mir dieselben bei meinen Arbeiten jederzeit zu Theil werden liessen.

Freiburg i. Br., S. S. 1885.

Fritz Wüst.